



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0041653

(51)^{2020.01} C08J 9/00; C08G 101/00; C08L 77/06; (13) B
C08F 20/52; C08G 69/40

(21) 1-2021-02018

(22) 16/10/2019

(86) PCT/EP2019/078086 16/10/2019

(87) WO2020/079081 23/04/2020

(30) 18200738.5 16/10/2018 EP

(45) 25/11/2024 440

(43) 25/02/2022 407

(73) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)

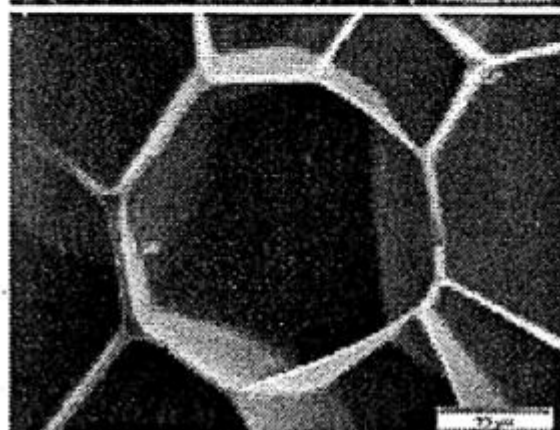
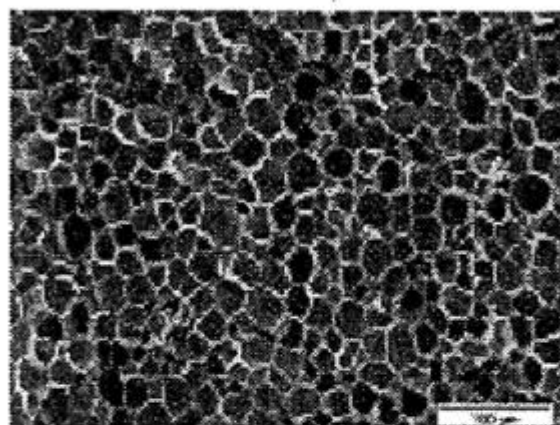
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen, Germany

(72) SALWICZEK Kathrin (DE); RICHTER Alexander (DE); WEISS Christine (DE);
LULEY Wolfgang (DE); WEBER, Andreas (DE); DÖSSEL, Lukas Friedrich (DE);
BAILEY, David (DE); RICHTER Ralf (DE); KRILL Steffen (DE); VORHOLZ
Johannes (DE); KUHN Maren (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) HỖN HỢP GỒM POLYETE AMIT KHỐI VÀ POLY(MET)ACRYLAT, SẢN
PHẨM ĐÚC XỐP ĐƯỢC TẠO RA TỪ HỖN HỢP NÀY VÀ QUY TRÌNH SẢN
XUẤT SẢN PHẨM ĐÚC XỐP

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp gồm ít nhất một polyete amit khối (PEB A) và ít nhất một poly(met)acrylat được chọn từ poly(met)acrylimit, polyalkyl(met)acrylat và các hỗn hợp của chúng. Tỷ lệ khối lượng của PEBA so với poly(met)acrylat nằm trong khoảng từ 95:5 đến 60:40. Polyalkyl(met)acrylat có 80% khối lượng tới 99% khối lượng của nó là các đơn vị metyl metacrylat (MMA) bao gồm 1% khối lượng tới 20% khối lượng là các đơn vị C1-C10-alkyl acrylat, tính theo tổng khối lượng của polyalkyl(met)acrylat. Hỗn hợp này có thể được xử lý để tạo ra sản phẩm đúc xốp. Các sản phẩm đúc này có thể được sử dụng để làm đế giày dép, vật liệu chót, vật liệu cách điện hoặc cách nhiệt, bộ phận giảm chấn, bộ phận giảm trọng lượng hoặc trong kết cấu dạng lớp.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp gồm polyete amit khối và poly(met)acrylat, tới sản phẩm đúc xốp bằng hỗn hợp này, tới quy trình sản xuất sản phẩm đúc này và mô tả việc sử dụng nó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các xốp polyme thường được sử dụng trong công nghiệp ở quy mô lớn. Các polyete amit khối (PEBA) là một thành phần trong vật liệu xốp là đã biết. Tuy nhiên, nếu PEBA được tạo xốp mà không có chất phụ gia, thì xốp được tạo ra không bền: sản phẩm đúc xốp bị xẹp.

Các polyete amit khối (PEBA) là các copolyme khối mà được tạo ra bởi việc trùng ngưng (oligo)polyamit, đặc biệt là polyamit đã được làm ổn định bằng axit, với polyete có đầu cuối rượu hoặc đầu cuối amin. Polyamit đã được làm ổn định bằng axit có dư các nhóm đầu cuối axit carboxylic. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này thường gọi các khối polyamit này là các khối cứng và các khối polyeste là các khối mềm.

WO 2017/167197 mô tả các hỗn hợp polyme gồm 20% tới 99% nhựa nhiệt dẻo và 1-80% hạt xốp poly(met)acrylimit. DE 102014216992 mô tả quy trình sản xuất các hạt polyme đã giãn nở từ polyamit, ví dụ, PEBA, mà có thể được sử dụng, ví dụ, để sản xuất các bộ phận giảm chấn cho quần áo thể thao.

Trên cơ sở các giải pháp kỹ thuật đã biết như vậy, mục đích của sáng chế là tìm ra các hỗn hợp trên cơ sở PEBA thích hợp dùng để tạo ra xốp nhẹ và ổn định. Tỷ trọng của nó cần phải đủ thấp để có thể có được sự giảm trọng lượng một cách đáng kể của sản phẩm. Hơn nữa, loại xốp mềm dẻo mà có độ mềm dẻo nhất định và các đặc tính bật nảy hoặc đàn hồi là sẽ được mong muốn. Sản phẩm đúc xốp được tạo ra cần phải có độ bền cơ học cao và độ ổn định xốp cao. Xốp này cần phải có sự phân bố lỗ đồng nhất và kích thước lỗ đồng nhất.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế đã được giải quyết bởi hỗn hợp gồm PEBA và ít nhất một poly(met)acrylat, trong đó tỷ lệ khối lượng của PEBA so với poly(met)acrylat nằm trong khoảng từ 95:5 đến 60:40. Poly(met)acrylat này được chọn từ poly(met)acrylimit, polyalkyl(met)acrylat và các hỗn hợp của chúng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1, Fig.2, Fig.3, Fig.4, Fig.5, Fig.6, Fig.7, Fig.8 và Fig.9 lần lượt là ảnh chụp dưới kính hiển vi của các xốp tương ứng được tạo ra theo ví dụ từ 1 tới 9.

Mô tả chi tiết sáng chế

PEBA có thể được tạo ra, ví dụ, từ phản ứng của các polyamit với các polyete như polyete diol hoặc polyete điamin. Việc tạo ra PEBA đã được mô tả, ví dụ, trong EP-A-1518901 (US 2005/014842).

Các polyamit thích hợp (PA) bao gồm, ví dụ, PA6, PA11, PA12, PA613, PA1012, PA612, PA109, PA1013, PA1010 và PA69. Chúng có thể được tạo ra từ lactam hoặc axit ω -aminocarboxylic hoặc từ phản ứng của điamin với axit dicarboxylic.

Các polyete diol thích hợp bao gồm, ví dụ, butan-1,4-diol, butan-1,3-diol, propan-1,3-diol, etylen glycol hoặc polytetrahydrofuran. Cũng có thể sử dụng các khối polyete diol hỗn hợp với sự phân bố ngẫu nhiên hoặc theo từng khối. Nói chung, chúng có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 230 đến 4000g/mol.

Polyete điamin thích hợp có thể được tạo ra bằng cách chuyển hóa polyete diol tương ứng bởi việc amin hóa khử hoặc kết hợp với acrylonitril cùng với việc hydro hóa tiếp theo (ví dụ, EP-A-0434244; EP-A-0296852). Nói chung, chúng có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 230 đến 4000g/mol. Các polyete điamin thương phẩm có nguồn gốc từ propylen glycol là các thương phẩm có bán trên thị trường của hãng Huntsman dưới tên JEFFAMINE "D series".

Tốt hơn, nếu hàm lượng polyete trong PEBA nằm trong khoảng từ 10% đến 50% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20% đến 40% khối lượng, trong mọi trường hợp đều được tính theo tổng khối lượng của PEBA.

Các PEBA thích hợp là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này và có bán sẵn trên thị trường, ví dụ, của hãng Evonik Resource Efficiency GmbH, Marl dưới tên sản phẩm VESTAMID®.

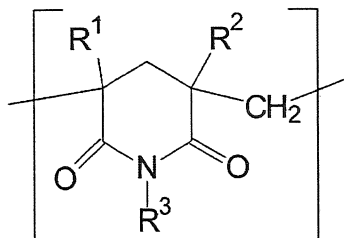
Các PEBA thích hợp có thể, ví dụ, có độ cứng Shore D nằm trong khoảng từ 30 đến 70, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 35 đến 65. Độ cứng Shore D đo được theo tiêu chuẩn ISO 868 ở $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, PEBA này được làm ổn định bằng amin. Do đó, nó có các nhóm cuối amin trên các nhóm cuối carboxyl với lượng dư. Trong bản mô tả này, các thuật ngữ “được làm ổn định bằng amin” và “có đầu cuối amin” được sử dụng hoán đổi cho nhau. Tốt hơn, nếu PEBA đã được làm ổn định bằng amin này có lượng dư nằm trong khoảng từ 20 đến 60mmol của các nhóm cuối amin/kg PEBA, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 50mmol/kg.

Theo một phương án được ưu tiên khác, PEBA được sử dụng theo sáng chế được làm ổn định bằng carboxyl. Do đó, nó có các nhóm đầu cuối carboxyl trên các nhóm cuối amin với lượng dư. Trong bản mô tả này, các thuật ngữ “được làm ổn định bằng carboxyl” và “có đầu cuối carboxyl” được sử dụng hoán đổi cho nhau. Tốt hơn, nếu PEBA đã được làm ổn định bằng carboxyl có lượng dư nằm trong khoảng từ 20 đến 60mmol của các nhóm cuối carboxyl/kg PEBA, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 50mmol/kg.

Cũng như PEBA, các hỗn hợp theo sáng chế cũng bao gồm poly(met)acrylat, poly(met)acrylimit, polyalkyl(met)acrylat hoặc các hỗn hợp của chúng. Nhóm (met)acrylat nêu trong bản mô tả được dùng để chỉ cả metacrylat, như metyl metacrylat, etyl metacrylat, v.v., lẫn acrylat, như metyl acrylat, etyl acrylat, v.v., và các hỗn hợp của chúng. Hơn nữa, thuật ngữ “(met)acrylat” cũng bao hàm các dẫn xuất của axit acrylic và axit methacrylic theo nghĩa rộng, như các imit và amit.

Tốt hơn, nếu poly(met)acrylimit được ưu tiên sử dụng theo sáng chế có các đơn vị lặp lại mà có thể thể hiện được bằng công thức (IV):



(IV)

trong đó R^1 và R^2 là giống nhau hoặc khác nhau và là hydro hoặc nhóm metyl và R^3 là hydro, gốc alkyl có 1 tới 20 nguyên tử cacbon hoặc gốc aryl có 2 tới 20, tốt hơn là 4 tới 15, tốt hơn nữa là 5 tới 12, tốt nhất là 6 tới 10, nguyên tử cacbon. Sự ưu tiên được dành cho hợp chất (IV) trong đó mỗi gốc trong số ba gốc R^1 , R^2 và R^3 đều là nhóm metyl.

Các poly(met)acrylimit được ưu tiên bao gồm các nhóm sau: a) N-alkylacrylimit có công thức (IV), b) axit (met)acrylic, c) (met)acrylic anhydrit, d) (met)acrylat, trong đó mỗi nhóm trong số các nhóm a)-d) có mặt với hàm lượng ít nhất là 1% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của poly(met)acrylimit. Tốt hơn là, poly(met)acrylimit chứa 10-95% khối lượng, tốt hơn là 20-70% khối lượng và tốt hơn nữa là 25-40% khối lượng của N-alkylacrylimit có công thức (IV). Tốt hơn, nếu tổng hàm lượng của các nhóm b) và c) nằm trong khoảng 5-20% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 8-17% khối lượng và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng 10-15% khối lượng. Poly(met)acrylimit có thể chứa e) các monome khác. Hàm lượng của nó thường là < 10% khối lượng. Các hàm lượng này được tính theo tổng khối lượng của poly(met)acrylimit. Chúng có thể được xác định bởi quang phổ NMR hoặc IR.

Trọng lượng phân tử tiêu biểu M_w của poly(met)acrylimit nằm trong khoảng 50000-150000g/mol và tốt hơn là 90000-110000g/mol (xác định được theo tiêu chuẩn PMMA kháng GPC).

Một poly(met)acrylimit được ưu tiên thích hợp là poly(N-metyl)metacrylimit (PMMI). Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên của sáng chế, poly(met)acrylimit gồm 25-35% khối lượng của N-alkylacrylimit có công

thức (IV): trong đó mỗi gốc trong số ba gốc R^1 , R^2 và R^3 đều là nhóm methyl, 1% tới 5% khối lượng của nhóm axit metacrylic, 5% tới 20% khối lượng của các nhóm metacrylic anhydrit và 40% tới 65% khối lượng của nhóm methyl metacrylat.

Việc tạo ra poly(met)acrylimit là đã biết và đã được mô tả, ví dụ, trong Patent Anh số 1078425, Patent Anh số 1045229, Patent Đức số 1817156 (= Patent Mỹ số 3627711) hoặc Patent Đức số 2726259 (= Patent Mỹ số 4139685) hoặc đơn patent Đức DE-A-102008001695 (= US 2011/015317 A1).

Ngoài ra, các polyme này có thể chứa các đơn vị monome khác mà có thể thu được, ví dụ, từ các este của axit acrylic hoặc axit metacrylic, đặc biệt với các rượu thấp có 1-4 nguyên tử cacbon, styren, axit maleic hoặc anhydrit của nó, axit itaconic hoặc anhydrit của nó, vinylpyrrolidon, vinyl clorua hoặc vinyliden clorua.

Hàm lượng của các comonome mà có thể là khó vòng hóa, nếu như không cao hơn mức 30% khối lượng, tốt hơn là 20% khối lượng và tốt hơn nữa là 10% khối lượng, tính theo khối lượng của các monome.

Polyalkyl(met)acrylat có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc dưới dạng hỗn hợp hỗn hợp của các polyalkyl(met)acrylat khác nhau. Ngoài ra, polyalkyl(met)acrylat có thể được sử dụng dưới dạng copolyme.

Trong phạm vi của sáng chế, sự ưu tiên đặc biệt được dành cho polyme đồng nhất và copolyme của C1-C18-alkyl (met)acrylat, thích hợp là C1-C10-alkyl (met)acrylat, đặc biệt là C1-C4-alkyl (met)acrylat polyme mà có thể tùy ý chứa các đơn vị monome khác nhau.

Polyalkyl(met)acrylat được sử dụng theo sáng chế chứa 80% khối lượng tới 99% khối lượng của các đơn vị methyl metacrylat (MMA) và 1% khối lượng tới 20% khối lượng, tốt hơn là 1% khối lượng tới 5% khối lượng, của các đơn vị C1-C10-alkyl acrylat, tính theo tổng khối lượng của polyalkyl(met)acrylat. Các đơn vị C1-C10-alkyl acrylat được đặc biệt ưu tiên gồm các đơn vị methyl acrylat, ethyl acrylat và butyl acrylat, và các hỗn hợp của chúng.

Các sản phẩm và việc tạo ra chúng là đã biết (Hans R. Kricheldorf, Handbook of Polymer Synthesis, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York - Basle - Hongkong, p. 223 ff.; H. G. Elias, Makromoleküle [Macromolecules],

Hüthig und Wepf Verlag Basle - Heidelberg - New York; US 2146209, US 4246374).

Việc sử dụng các copolyme chứa 70% khối lượng tới 99% khối lượng, đặc biệt là 70% khối lượng tới 90% khối lượng, của C1-C10-alkyl metacrylat, tính theo tổng khối lượng của các copolyme, đã được chỉ ra là rất hữu ích. C1-C10-alkyl metacrylat được ưu tiên gồm methyl metacrylat, ethyl metacrylat, propyl metacrylat, isopropyl metacrylat, n-butyl metacrylat, isobutyl metacrylat, tert-butyl metacrylat, pentyl metacrylat, hexyl metacrylat, heptyl metacrylat, octyl metacrylat, isooctyl metacrylat và etylhexyl metacrylat, nonyl metacrylat, đetyl metacrylat, và xycloalkyl metacrylat, ví dụ, xyclohexyl metacrylat, isobornyl metacrylat hoặc etylxyclohexyl metacrylat.

Các copolyme đặc biệt được ưu tiên chứa 70% khối lượng tới 99% khối lượng của các đơn vị methyl metacrylat (MMA) và 1% khối lượng tới 20% khối lượng, tốt hơn là 1% khối lượng tới 5% khối lượng, của các đơn vị C1-C10-alkyl acrylat, tính theo tổng khối lượng của các copolyme, đặc biệt là các đơn vị methyl acrylat, ethyl acrylat và/hoặc butyl acrylat. Một comonome được ưu tiên khác là styren.

Polymethylmetacrylat (PMMA) là một polyalkyl(met)acrylat được ưu tiên đặc biệt.

Một polymethylmetacrylat mà đã được chỉ ra là hữu ích có chứa 1% khối lượng-18% khối lượng của methyl acrylat và 82% khối lượng-99% khối lượng của methyl metacrylat, tốt hơn nữa là 2% khối lượng-10% khối lượng của methyl acrylat và 90% khối lượng-98% khối lượng của methyl metacrylat, và tốt nhất là 3% khối lượng-6% khối lượng của methyl acrylat và 94% khối lượng-97% khối lượng của methyl metacrylat, trong mọi trường hợp đều được tính theo tổng khối lượng của metacrylat và methyl metacrylat. Tốt hơn, nếu trọng lượng phân tử M_w nằm trong khoảng từ 70000g/mol đến 240000g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80000g/mol đến 220000g/mol và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 90000g/mol đến 200000g/mol. Ngoài ra, các polyme này có thể chứa các đơn vị monome khác mà có thể thu được, ví dụ, từ các este của axit acrylic hoặc axit metacrylic, đặc biệt với các rượu thấp có 1-4 nguyên tử cacbon, axit maleic hoặc anhydrit của nó, axit

itaconic hoặc anhydrit của nó, vinylpyrrolidon, vinyl clorua hoặc vinyliden clorua.

Hàm lượng của các comonome mà có thể là khó vòng hóa, nếu như không cao hơn mức 30% khối lượng, tốt hơn là 20% khối lượng và tốt hơn nữa là 10% khối lượng, tính theo khối lượng của các monome. Các monome dễ đóng vòng được hiểu là các hệ đã tạo chức chưa bão hòa ở vị trí α -, β - mang chức chức như đã được mô tả trong các ấn phẩm chuyên ngành như EWG (= nhóm rút electron) trên gốc vinyl. Các ví dụ về các hệ mang chức EWG bao gồm các phân tử có nhóm nitril hoặc axit carboxylic và các este của chúng. Chúng không bao gồm các monome khó đóng vòng nhưng dễ trùng hợp vinyl; các ví dụ về chúng bao gồm α -methylstyren, styren, vinyl axetat, vinylpyrrolidon, etylen, propylen, vinyl clorua, vinyliden clorua, isopren, butadien, vinyl ete hoặc isobutylen.

Cũng có thể sử dụng polyme đã được cải biến về khả năng chịu va đập. Một polyme đã được cải biến về khả năng chịu va đập được ưu tiên có cấu trúc lõi/vỏ hoặc cấu trúc lõi/vỏ/vỏ. Sự ưu tiên đặc biệt được dành cho lõi polybutadien được ghép với một hoặc hai vỏ. Các vỏ này có thể được chọn từ methyl metacrylat, methyl acrylat, etyl (met)acrylat, styren, acrylonitril và các hỗn hợp của chúng. Các polyme như vậy đã được mô tả, ví dụ, trong WO 2002/062890 A1.

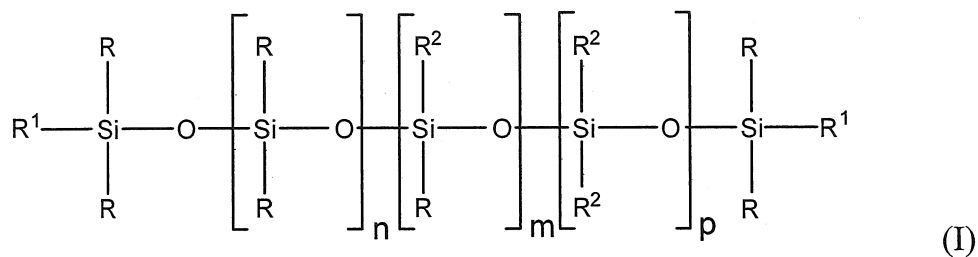
Polyalkyl(met)acrylat có thể được tạo ra theo các phương pháp trùng hợp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, sự ưu tiên đặc biệt được dành cho các phương pháp trùng hợp gốc tự do, đặc biệt là các phương pháp trùng hợp dạng khối, dung dịch, huyền phù và nhũ tương. Các chất khơi mào đặc biệt thích hợp cho các mục đích này bao gồm các hợp azo như 2,2'-azobis(isobutyronitril) hoặc 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitril), các hệ oxy hóa-khử, ví dụ, tổ hợp của amin bậc ba với peroxit hoặc natri bisulfite và persulfat của natri, kali hoặc amoni hoặc tốt hơn là các peroxit (xem, ví dụ, H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen" [Acrylic and Methacrylic Compounds], Springer, Heidelberg, 1967 hoặc Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, pages 386 ff., J. Wiley, New York, 1978). Các ví dụ về các chất khơi mào trùng hợp peroxit đặc biệt thích hợp gồm dilauroyl peroxit, tert-butyl peroctoat, tert-butyl perisononanoat, đixyclohexyl peroxydicarbonat, dibenzoyl peroxit và 2,2-bis(tert-butylperoxy)butan. Cũng có thể được ưu tiên nếu thực hiện việc trùng hợp

với hỗn hợp của các chất khơi mào trùng hợp khác nhau có thời gian bán hủy khác nhau, ví dụ, đilauroyl peroxit và 2,2-bis(tert-butylperoxy)butan, để duy trì dòng chảy các gốc tự do không đổi trong quá trình trùng hợp và ở các nhiệt độ trùng hợp khác nhau. Hàm lượng chất khơi mào trùng hợp được sử dụng nói chung nằm trong khoảng từ 0,01% khối lượng đến 2% khối lượng, tính theo hỗn hợp monome.

Việc trùng hợp này có thể được thực hiện một cách liên tục hoặc từng mẻ. Sau khi trùng hợp, polyme được tạo ra thông qua các bước phân lập và tách thông thường, ví dụ, lọc, đông tụ, sấy phun hoặc đun nhanh. Trong trường hợp polyme dạng tấm (vật liệu rời), nói chung là sẽ không có các công đoạn kiểu trên.

Độ dài mạch của các polyme hoặc copolyme này có thể được điều chỉnh bởi việc trùng hợp monome hoặc hỗn hợp monome với sự có mặt của các chất điều chỉnh trọng lượng phân tử như, đặc biệt là, các mercaptan đã biết cho mục đích này, ví dụ, n-butyl mercaptan, n-đodecyl mercaptan, 2-mercaptoetanol hoặc 2-ethylhexyl thioglycolat, pentaerytritol tetrathioglycolat, trong đó các chất điều chỉnh trọng lượng phân tử thường được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,05% khối lượng đến 5% khối lượng, tính theo monome hoặc hỗn hợp monome, tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 2% khối lượng và tốt hơn nữa là với lượng nằm trong khoảng từ 0,2% khối lượng đến 1% khối lượng, tính theo monome hoặc hỗn hợp monome (xem, ví dụ, H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], vol. XIV/1, page 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961 hoặc Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 1, pages 296 ff., J. Wiley, New York, 1978). Sự ưu tiên đặc biệt được dành cho việc sử dụng n-đodecyl mercaptan làm chất điều chỉnh trọng lượng phân tử.

Tốt hơn, nếu hỗn hợp theo sáng chế chứa ít nhất một hợp chất có công thức (I):



trong đó:

R độc lập là gốc alkyl có 1 tới 11, tốt hơn là 1 tới 4, nguyên tử cacbon, tốt hơn là gốc methyl,

R¹ độc lập là R hoặc gốc polyeste,

R² độc lập là R hoặc gốc hydrocacbon có 12 tới 36 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 14 tới 30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 16 tới 26 nguyên tử cacbon,

n, m và p độc lập với nhau nằm trong khoảng từ 0 đến 58,

với điều kiện:

là N = n + m + p + 2 nằm trong khoảng từ 10 đến 100, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 60,

và

là tất cả R¹ không phải là R khi tất cả R² là R và ít nhất một R² không phải là R khi tất cả R¹ là R

và/hoặc

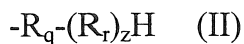
là tất cả các gốc R¹ không là R khi m và p bằng không và là m hoặc p, tốt hơn là m, khác 0 khi tất cả các gốc R¹ là R

làm chất chuyển pha. Chúng là polyeste siloxan hoặc alkyl siloxan.

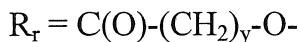
Các chỉ số được sử dụng trong các công thức cần phải được xem là các trị số trung bình thống kê (các trị số trung bình số học).

Các hợp chất được ưu tiên là các hợp chất có công thức (I) trong đó p = 0.

Nếu các gốc R¹ là các gốc polyeste, thì tốt hơn nếu các gốc này được tạo ra từ 3 tới 30, tốt hơn nữa là từ 8 tới 25 và đặc biệt tốt là từ 15 tới 22 đơn vị este. Nằm trong số các rượu ban đầu, các gốc polyeste có thể bao gồm các gốc rượu của chúng có nguồn gốc từ các rượu không no bậc một (xem quy trình tạo ra nó). Tốt hơn, nếu các gốc polyeste này có cấu trúc có công thức (II):



cùng với



$x = 2$ tới 10 , tốt hơn là 3 tới 7 , đặc biệt là 6 , và

$y = 2$ tới 10 , tốt hơn là 3 tới 8 và tốt hơn nữa là 4 hoặc 5 .

$Z = 3$ tới 30 , tốt hơn là 8 tới 25 và đặc biệt tốt là 15 tới 22 .

Các ký hiệu “q” và “r” chỉ nhằm mục đích phân biệt giữa các gốc “R” với nhau và không thể hiện cho các chỉ số liên quan tới giá trị số bất kỳ.

Các gốc polyeste có thể được tạo ra từ các phân tử ban đầu giống nhau hoặc khác nhau. Tốt hơn, nếu các gốc polyeste này được tạo ra từ các phân tử ban đầu giống nhau. Các gốc polyeste được ưu tiên là các gốc mà được tạo ra mà tốt hơn là bởi sự (poly)este hóa mở vòng lacton. Các gốc polyeste được ưu tiên đặc biệt là các gốc thu được bởi sự (poly)este hóa caprolacton hoặc valerolacton, đặc biệt là ϵ -caprolacton, 3,5,5-trimethylcaprolacton hoặc δ -valerolacton và đặc biệt tốt là ϵ -caprolacton. Các hợp chất được ưu tiên có công thức (I) trong đó R^1 là các gốc polyeste mà đã được tạo ra từ 3 tới 30 , tốt hơn là 8 tới 25 và đặc biệt tốt là 15 tới 22 đơn vị ϵ -caprolacton. Tốt hơn, nếu các gốc R^1 là các gốc polyeste giống nhau.

Khi các gốc R^1 đều là R, trong đó R tốt hơn là gốc methyl, R^2 tốt hơn là gốc hydrocacbon có 12 tới 36 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 14 tới 30 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là 16 tới 26 nguyên tử cacbon, N tốt hơn là không nhỏ hơn 30 , với sự ưu tiên là từ 40 tới 50 . p trong trường hợp nêu trên tốt hơn là bằng 0 và m tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 48 .

Khi một hoặc nhiều gốc R^1 là gốc polyeste, N tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 45 , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 18 đến 35 và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 20 đến 30 .

Các hợp chất thích hợp có công thức (I) bao gồm, ví dụ, TEGOMER® H-Si 6440 P và TEGOPREN 6846, là thương phẩm có bán sẵn của hãng Evonik.

Các hợp chất có công thức (I) có thể được tạo ra bởi các quy trình đã biết bởi phản ứng của hydrosiloxan tương ứng với hydrocacbon không no hoặc rượu

không no và sự (poly)este hóa tiếp theo hoặc bởi phản ứng trực tiếp của polyeste không no với hydrosiloxan. Phản ứng này có thể được thực hiện như được mô tả trong EP 1640418 bằng cách hydrosilyl hóa/bằng cách hydrosilyl hóa loại nước. Việc tạo ra các polysiloxan chứa các gốc polyeste có thể được tìm thấy trong EP 0208734 chẳng hạn.

Tốt hơn, nếu ít nhất một hợp chất có công thức (I) có mặt với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp đồng nhất (bao gồm ít nhất một hợp chất có công thức (I) và ít nhất một hợp chất có công thức (II)). Tốt hơn, nếu tỷ lệ của polyeste siloxan nằm trong khoảng từ 0,5% đến 8% khối lượng, đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 0,9% đến 5% khối lượng. Tốt hơn, nếu tỷ lệ của alkylsiloxan nằm trong khoảng từ 0,4% đến 9% khối lượng, đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 0,9% đến 6% khối lượng.

Tốt hơn, nếu hỗn hợp theo sáng chế còn chứa ít nhất một hợp chất có công thức (III):



trong đó:

R^3 = gốc mạch thẳng hoặc mạch nhánh hoặc vòng béo có 2 tới 30 nguyên tử cacbon,

R^4 = hydro, gốc axyl, gốc alkyl hoặc gốc axit carboxylic trong mọi trường hợp có 1 tới 8 nguyên tử cacbon,

SO = styren oxit,

EO = etylen oxit,

PO = propylen oxit,

BO = butylen oxit và

$a = 1$ tới 5,

$b = 3$ tới 50,

$c = 0$ tới 10,

$d = 0$ tới 10,

trong đó a , c hoặc d khác 0, $b \geq a+c+d$,

làm chất chuyển pha. Chúng là các styren oxit polyete.

Các monome alkylen oxit khác nhau và tỷ lệ của chúng trong toàn bộ polyme cho phép có thể kiểm soát một cách đặc biệt sự cân bằng tính kỵ nước/tính ưa nước. Được ưu tiên đặc biệt là sự sắp xếp theo khối với các nhóm đầu cuối tương đối kỵ nước như propylen oxit hoặc đặc biệt là butylen oxit.

Như đã biết rõ, các polyglycol ete rượu béo là các chất được sản xuất với quy mô công nghiệp, đặc biệt là bởi phản ứng cộng của etylen oxit và/hoặc propylen oxit với sự có mặt của chất xúc tác axit hoặc bazơ theo các giải pháp kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, tốt hơn là dưới áp suất và ở nhiệt độ cao. Tùy thuộc vào bản chất của chất xúc tác được sử dụng, các sản phẩm có sự phân bố đồng nhất tập trung ít hoặc nhiều.

Tuy nhiên, các polyalkylen oxit có nhóm đầu cuối hydroxyl đã được tạo ra như vậy cũng có thể cũng được este hóa bằng axit carboxylic và/hoặc anhydrit của nó để tạo sự bất giữ nhóm OH. Phản ứng este hóa này có thể được thực hiện với axit carboxylic béo hoặc thơm có 2 tới 18 nguyên tử cacbon. Việc este hóa này có thể được thực hiện theo cách thức đã biết dưới sự xúc tác axit. Cũng có thể lựa chọn việc ete hóa làm phản ứng bất giữ nhóm đầu cuối thay cho việc este hóa. Nhằm mục đích đó, các hợp chất được phản ứng theo quy trình theo các giải pháp kỹ thuật đã biết với alkyl halogenua mạch thẳng hoặc mạch nhánh, béo hoặc thơm trong các điều kiện tổng hợp ete Williamson. Phản ứng với metyl clorua được đặc biệt ưu tiên. Các nhóm đầu cuối hydroxyl có thể được ete hóa không hoàn toàn hoặc hoàn toàn theo cách này.

Tốt hơn, nếu ít nhất một hợp chất có công thức (III) này có mặt với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1% đến 20% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp đồng nhất (bao gồm ít nhất một hợp chất có công thức (I) và ít nhất một hợp chất có công thức (III)). Tốt hơn, nếu tỷ lệ của styren oxit polyete nằm trong khoảng từ 0,9% đến 15% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2% đến 12% khối lượng.

Hỗn hợp theo sáng chế có thể chứa cả ít nhất một hợp chất có công thức (I) lẫn ít nhất một hợp chất có công thức (III).

Tốt hơn, nếu hỗn hợp theo sáng chế chứa các chất phụ gia như chất nhuộm màu như chất tạo màu hoặc thuốc nhuộm, đặc biệt là thuốc nhuộm hữu cơ. Hơn

nữa, hỗn hợp theo sáng chế có thể chứa chất ổn định quang, chất ổn định UV, chất hấp thụ UV, chất hấp thụ IR, chất có hoạt tính kháng vi sinh, chất làm chậm ngọn lửa, chất ổn định nhiệt, chất chống oxy hóa, polyme liên kết ngang, chất phụ gia gia cường sợi vô cơ hoặc hữu cơ, chất chống va đập và các hỗn hợp của chúng. Tốt hơn, nếu hỗn hợp theo sáng chế có chứa không quá mức 10% khối lượng, tốt hơn nữa là không quá mức 5% khối lượng và đặc biệt là không quá mức 2% khối lượng các chất bổ trợ và chất độn, trong mọi trường hợp đều được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp này và chất phụ gia.

Sáng chế còn đề xuất sản phẩm đúc xốp có thể tạo ra được từ hỗn hợp theo sáng chế. Tốt hơn, nếu các sản phẩm đúc này có tỷ trọng không lớn hơn mức 350kg/m^3 , tốt hơn là không lớn hơn mức 130kg/m^3 .

Quy trình 1 dùng để sản phẩm đúc xốp theo sáng chế bao gồm các bước:

- a. làm nóng chảy theo sáng chế,
- b. ép đùn hỗn hợp nóng chảy này để thu được các viên,
- c. đúc áp lực các viên này để thu được sản phẩm đúc hoặc tấm ép đùn và
- d. đưa sản phẩm đúc hoặc tấm ép đùn này vào trong lò hấp và xử lý bằng chất tạo xốp vật lý để tạo ra sản phẩm đúc xốp.

Quy trình 1 này có thể được thực hiện, ví dụ, như sau: Các viên đã được tạo ra từ PEBA và poly(met)acrylat được định lượng dưới dạng hỗn hợp trộn sẵn khô hoặc riêng biệt nhờ các cân định lượng thể tích hoặc khối lượng vào máy đùn đã được làm nóng trước tới nhiệt độ thích hợp (ví dụ, máy đùn hai trục của hãng Coperion hoặc hãng Berstorff hoặc máy đùn một trục của hãng Buss hoặc các môđen tiêu chuẩn khác). Trên trục vít tương ứng, với tốc độ thích hợp, các viên được làm nóng để tạo ra khối nóng chảy. Trong máy đùn này, hỗn hợp được làm nóng với tốc độ trục vít thích hợp để tạo ra khối nóng chảy. Khối nóng chảy được ép qua tấm khuôn để tạo ra các dải nóng chảy. Các dải nóng chảy này có thể được làm nguội trong bể nước, ví dụ, xuống nhiệt độ trong phòng. Các dải đã đông cứng và nguội này được cắt nhỏ thành từng viên trong máy cắt viên từ dải. Theo cách khác, chúng có thể được cắt nhỏ thành từng viên và được làm nguội nhờ máy tạo viên dưới nước (ví dụ, của hãng Econ, BKG, Gala). Các viên đã tạo ra này được làm khô trong các máy sấy không khí khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ

50 đến 95°C, ví dụ, trong vài giờ để có hàm lượng nước thấp, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,001% đến 0,1%. Các viên khô này được tạo tấm, ví dụ, trên máy đúc áp lực trực vít nhiều vùng với nhiệt độ ống liệu 150 tới 300°C. Khuôn đúc áp lực sau đó được làm nguội. Các mẫu thử hình lập phương có thể được xẻ ra từ các tấm đúc áp lực thu được này. Các mẫu thử này có thể sau đó được làm bão hòa CO₂ trong nồi hấp tiêu chuẩn ở áp suất nằm trong khoảng từ 100 đến 400 bar (100.10²-400.10²kPa) và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 145 đến 180°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150 đến 170°C, trong thời gian khoảng vài giờ bằng CO₂.

Điều ngạc nhiên đã nhận thấy là các hỗn hợp gồm PEBA đã được làm ổn định bằng amin có thể được tạo xốp ở nhiệt độ thấp hơn một chút so với các hỗn hợp gồm PEBA đã được làm ổn định bằng carboxyl. Điều đó dẫn đến việc giảm chi phí cho năng lượng và cho phép cho phép xử lý các thành phần tương đối nhạy cảm với nhiệt. Do đó, sự ưu tiên được dành cho các hỗn hợp gồm PEBA đã được làm ổn định bằng amin bằng CO₂ trong nồi hấp ở áp suất nằm trong khoảng từ 100 đến 400 bar (100.10²-400.10²kPa) và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 130 đến 180°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 140 đến 170°C, bằng CO₂.

Trái lại, trong trường hợp các hỗn hợp có PEBA đã được làm ổn định bằng carboxyl, sẽ có lợi là việc làm bão hòa CO₂ được thực hiện trong nồi hấp ở áp suất nằm trong khoảng từ 100 đến 400 bar (100.10²-400.10²kPa) và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 180°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 145 đến 180°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150 đến 190°C, bằng CO₂.

Trong quy trình ép đùn tạo xốp, nhiệt độ bão hòa cũng có thể cao hơn do các hạt nóng chảy.

Việc tạo bọt xảy ra với việc giãn nở tự sinh.

Quy trình 2 khác theo sáng chế bao gồm các bước:

- a. làm nóng chảy theo sáng chế và
- b. xử lý hỗn hợp nóng chảy này bằng chất tạo xốp vật lý và ép đùn hỗn hợp nóng chảy này nhờ tấm đục lỗ hoặc khuôn thích hợp để tạo ra sản phẩm đúc xốp.

Quy trình 2 này có thể được thực hiện, ví dụ, như sau: Các viên đã được tạo ra từ PEBA và poly(met)acrylat được định lượng dưới dạng hỗn hợp trộn sẵn khô hoặc riêng biệt nhờ các cân định lượng thể tích hoặc khối lượng vào máy đùn đã được làm nóng trước tới nhiệt độ thích hợp (ví dụ, máy đùn hai trục của hãng Coperion hoặc hãng Berstorff hoặc máy đùn một trục của hãng Buss hoặc các môđen tiêu chuẩn khác). Trên trục vít tương ứng, với tốc độ thích hợp, các viên được làm nóng để tạo ra khối nóng chảy. Chất tạo xốp, ví dụ, CO₂, được bổ sung vào khối nóng chảy và được phân bố trong nó. Trên trục vít thứ hai, khối nóng chảy được làm nguội, bởi vì chất tạo xốp có tác dụng làm giảm độ nhớt. Tấm khuôn được sử dụng theo quy trình này là, ví dụ, khuôn dạng khe tương ứng với dạng hình học được mong muốn về độ dày và chiều rộng. Tại khuôn này, khối nóng chảy sẽ tự nở (xốp) khi thoát ra và nguội đi để tạo ra sản phẩm ép đùn dạng xốp. Tùy theo dạng hình học được mong muốn, sản phẩm ép đùn dạng xốp này có thể được tháo ra với sự trợ giúp của máy cán dưới dạng tấm hoặc với sự trợ giúp của các cơ cấu tháo liên tục khác (đã biết từ việc ép đùn biên dạng) và được làm nguội. Sau quy trình làm nguội hoàn toàn, sản phẩm ép đùn dạng xốp này được cắt theo độ dài mong muốn tương ứng.

Quy trình 2 này là một quy trình liên tục và do đó nó được ưu tiên hơn quy trình 1.

Sản phẩm được tạo xốp này có thể được sử dụng làm đế giày dép, làm vật liệu chót, làm vật liệu cách điện hoặc cách nhiệt, làm bộ phận giảm chấn, làm bộ phận giảm trọng lượng hoặc trong kết cấu dạng lớp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các hỗn hợp trộn khô chứa PEBA và poly(met)acrylat đã được tạo ra từ các viên. Các hỗn hợp này được định lượng cấp với mức 20kg/giờ nhờ các cân định lượng máy đùn hai trục Coperion ZSK25 WLE đã được làm nóng trước lên 240°C. Cấu hình trục vít được sử dụng là trục vít tiêu chuẩn, ví dụ, để sản xuất các hợp chất polyamit. Trong máy đùn hai trục này, hỗn hợp này được làm nóng với tốc độ trục vít 250 vòng/phút để tạo ra khối nóng chảy. Khối nóng chảy này được ép qua tấm khuôn 3 lỗ có đường kính 4mm trong mỗi trường hợp để tạo ra

các dải nóng chảy. Các dải nóng chảy này được làm nguội trong bể nước ở nhiệt độ trong phòng. Các dải đã đông cứng và nguội này được cắt nhỏ thành từng viên trong máy cắt viên từ dải tiêu chuẩn. Các viên thu được được làm khô trong các máy sấy không khí khô ở 80°C trong 12 giờ để có hàm lượng nước < 0,02%. Các viên khô này được xử lý trên máy đúc áp lực tiêu chuẩn (Engel Victory 650/200) có trục vít 3 vùng tiêu chuẩn với nhiệt độ ống liệu 240°C để tạo ra các tấm. Khuôn đúc áp lực được làm nguội xuống 40°C. Các mẫu thử hình lập phương có độ dài cạnh hoặc là 30 x 10 x 5 mm hoặc là 40 x 30 x 10 mm được xẻ ra từ các tấm đúc áp lực thu được. Các mẫu thử này được làm bão hòa CO₂ trong nồi hấp tiêu chuẩn trong khoảng 4,5 giờ (các mẫu nhỏ) hoặc 95 giờ (các mẫu lớn) ở áp suất 300bar (300,10²kPa) và nhiệt độ 140°C bằng CO₂. Việc tạo xốp xảy ra với sự giãn nở tự sinh.

Các chất dưới đây được sử dụng:

PEBA 1: PEBA có đầu cuối amin chứa 30% khối lượng của các khối polyete (VESTAMID® E58-S4)

PEBA 2: PEBA có đầu cuối carboxyl chứa 20% khối lượng của các khối polyete (VESTAMID® E62-S3)

(met)acrylat 1: polymethylmetacrylimit, như được mô tả trong EP 1 755 890 B1, có trọng lượng phân tử là 100000g/mol (xác định được theo tiêu chuẩn PMMA kháng GPC), có chứa 30% khối lượng của các đơn vị có công thức IV, trong đó mỗi R¹, R² và R³ đều là nhóm metyl, gồm 57% khối lượng là các đơn vị metyl metacrylat (MMA), 10% khối lượng là các đơn vị metacrylic anhydrit (MA) và 3% khối lượng là các đơn vị axit metacrylic (MAA) (được xác định bởi quang phổ IR).

(met)acrylat 2: poly(met)acrylat đã cải biến khả năng chịu va đập, có trọng lượng phân tử là 200000g/mol (xác định được theo tiêu chuẩn PMMA kháng GPC), gồm 55% khối lượng là các đơn vị metyl metacrylat (MMA), 20% khối lượng là các đơn vị styren, 2% khối lượng là các đơn vị etyl acrylat (EA) và 23% khối lượng cao su. Cao su là polybutadien, đã được ghép với vỏ gồm các đơn vị MMA và các đơn vị styren, và với đường kính hoạt tính về khả năng cải biến tính chịu va đập

(tương ứng với đường kính khối kết tụ trung bình) là 300nm (được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua).

(met)acrylat 3: poly(met)acrylat đã cải biến khả năng chịu va đập, làm

(met)acrylat 2, có trọng lượng phân tử là 140000g/mol (xác định được theo tiêu chuẩn PMMA kháng GPC).

PA12: nylon-12 có đầu cuối carboxyl (VESTAMID® L1901)

Bảng 1: Các chế phẩm #1 tới #9 được sử dụng.

	Polyamit	Poly(met)acrylat	Tỷ trọng tính theo kg/cm ³ (chưa tạo xốp)
#1*	99% khối lượng PEBA 1	1% khối lượng (met)acrylat 1	1042/1030
#2	90% khối lượng PEBA 1	10% khối lượng (met)acrylat 1	1045
#3	80% khối lượng PEBA 1	20% khối lượng (met)acrylat 1	1062
#4	70% khối lượng PEBA 1	30% khối lượng (met)acrylat 1	1079
#5	70% khối lượng PEBA 2	30% khối lượng (met)acrylat 1	1069
#6*	70% khối lượng PA12	30% khối lượng (met)acrylat 1	1065
#7	70% khối lượng PEBA 1	30% khối lượng (met)acrylat 2	1032/1049
#8	70% khối lượng PEBA 1	30% khối lượng (met)acrylat 3	1005/1047
#9*	100% khối lượng PEBA 1	---	1010

* không theo sáng chế

Sau đó, các chế phẩm xốp này được kiểm tra trực quan dưới kính hiển vi điện tử quét và các đặc tính dưới đây được xác định hoặc tính toán:

$d_{l\bar{o}}$: đường kính trung bình của các lỗ tính theo μm

$t_{l\bar{o}}$: độ dày trung bình của các thành lỗ tính theo μm

$N_{l\bar{o}}$: số lượng lỗ trên 1 cm³

ρ : tỷ trọng của vật liệu xốp tính theo kg/cm³

$\Delta\rho$: mức thay đổi tỷ trọng so với vật liệu chưa tạo xốp

Chất lượng xốp: Các xốp này được đánh giá trực quan bằng các ảnh chụp dưới kính hiển vi với độ phân giải khác nhau. Các ảnh chụp dưới kính hiển vi của các ví dụ từ 1 tới 9 được thể hiện trên các hình vẽ từ Fig.1 tới Fig.9.

1: sự phân bố lỗ không đồng nhất, các lỗ không đồng nhất

2: sự phân bố lỗ đồng nhất, kích cỡ lỗ đồng nhất

Bảng 2: Các số liệu đo vật lý của các chế phẩm #1 tới #9.

	T tính theo °C	$d_{lỗ}$	$t_{lỗ}$	$N_{lỗ}$	ρ	$\Delta\rho$	Chất lượng xốp
#1*	140	6	0,5	$48 \cdot 10^9$	460	55%	1
#2	140	25	0,9	$0,11 \cdot 10^9$	110	89%	2
#3	140	24	0,9	$0,14 \cdot 10^9$	110	90%	2
#4	140	23	1,2	$0,14 \cdot 10^9$	260	76%	2
#5	155	22	1	$0,14 \cdot 10^9$	150	86%	2
#6*	140	***	***	***	900	15%	1
#7	140	20	0,7	$0,24 \cdot 10^9$	110	90%	2
#8	140	23	< 0,5	$0,12 \cdot 10^9$	90	91%	2
#9*	140	**	**	**	**	**	1

* không theo sáng chế

** xốp bị xẹp

*** không được xác định, do tỷ trọng quá cao

Các xốp làm từ các chế phẩm theo sáng chế #2 tới 5 và #7 và #8, so với các chế phẩm theo các giải pháp kỹ thuật đã biết, có đường kính lỗ $d_{lỗ}$ cao nằm trong khoảng từ 21 đến 25 μm và số lượng lỗ/ cm^3 $N_{lỗ}$ thấp. Tỷ trọng nằm trong khoảng từ 90 đến 260 kg/cm^3 và thấp hơn so với nguyên liệu từ 76% tới 91%. Ngoài ra, các xốp làm từ các chế phẩm theo sáng chế có sự phân bố lỗ đồng nhất với các lỗ có kích thước gần như bằng nhau (xem các hình vẽ Fig.2 tới Fig.5, Fig.7 và Fig.8).

Trong trường hợp các vật liệu theo các giải pháp kỹ thuật đã biết, tỷ trọng giảm rõ rệt từ 15% tới 55% được ghi nhận (#1, #6); đường kính trung bình của các lỗ tương tự cũng có các giá trị thấp hơn so với các chế phẩm theo sáng chế (#1). Hỗn hợp #6 có tỷ trọng cao tới mức mà đường kính và số lượng lỗ không thể xác định được. Xốp hỗn hợp #9 bị xẹp. Các cấu trúc xốp có sự phân bố lỗ không đồng nhất với các lỗ có kích thước khác nhau (xem Fig.1, Fig.6 và Fig.9).

Các chế phẩm không theo sáng chế #1 (hàm lượng PEBA là 99% khối lượng), #6 (nylon-12 thay cho PEBA) và #9 (PEBA mà không có acrylat) được chỉ ra là các vật liệu xốp không thích hợp. Các hỗn hợp theo sáng chế #2 tới #4 và #5 và #7 gồm PEBA có đầu cuối amin và đầu cuối carboxyl cùng với hàm lượng poly(met)acrylat cao so với hỗn hợp #1 có các lỗ đồng đều, đồng nhất.

Yêu cầu bảo hộ

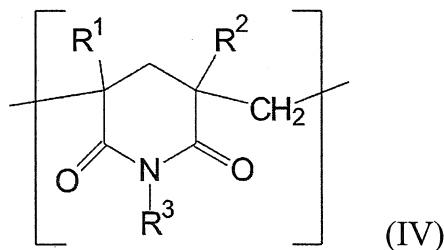
1. Hỗn hợp gồm:

- a. ít nhất một polyete amit khối (PEBA) đã được làm ổn định bằng carboxyl,
- b. ít nhất một poly(met)acrylat được chọn từ poly(met)acrylimit, polyalkyl(met)acrylat và các hỗn hợp của chúng, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa PEBA so với poly(met)acrylat nằm trong khoảng từ 90:10 đến 60:40, và trong đó polyalkyl(met)acrylat này có 80% khối lượng tới 99% khối lượng của nó là các đơn vị metyl metacrylat (MMA) và 1% khối lượng tới 20% khối lượng của nó là các đơn vị C1-C10-alkyl acrylat, tính theo tổng khối lượng của polyalkyl(met)acrylat, và khác biệt ở chỗ, PEBA này chứa 30 tới 60mmol/kg của các nhóm cuối carboxyl.

2. Hỗn hợp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, phần polyete trong PEBA chiếm 10% tới 50% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của PEBA.

3. Hỗn hợp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, poly(met)acrylimit bao gồm các nhóm sau:

a. N-alkylacrylimit có công thức (IV):



trong đó R¹ và R² là giống nhau hoặc khác nhau và là hydro hoặc nhóm metyl và R³ là hydro, gốc alkyl có 1 tới 20 nguyên tử cacbon hoặc gốc aryl có 2 tới 20 nguyên tử cacbon

- b. axit (met)acrylic,
- c. (met)acrylic anhydrit, và

d. (met)acrylat,

trong đó mỗi nhóm trong số các nhóm a. tới d. có mặt với hàm lượng ít nhất là 1% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của poly(met)acrylimit.

4. Hỗn hợp theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, poly(met)acrylimit chứa 10-95% khối lượng, hoặc 20-70% khối lượng, hoặc 25-40% khối lượng, của các đơn vị có công thức (IV).

5. Hỗn hợp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, trọng lượng phân tử M_w của poly(met)acrylimit nằm trong khoảng từ 50000 đến 150000g/mol, xác định được theo tiêu chuẩn PMMA kháng GPC.

6. Hỗn hợp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, polyalkyl(met)acrylat chứa styren làm comonome.

7. Hỗn hợp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, polyalkyl(met)acrylat là một polyme đã được cải biến về khả năng chịu va đập.

8. Hỗn hợp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, hỗn hợp này chứa ít nhất một thành phần trong số các thành phần được chọn từ chất nhuộm màu, đặc biệt là chất tạo màu và thuốc nhuộm, tốt hơn nữa là thuốc nhuộm hữu cơ, chất ổn định quang, chất ổn định UV, chất hấp thụ UV, chất hấp thụ IR, chất có hoạt tính kháng vi sinh, chất làm chậm ngọn lửa, chất ổn định nhiệt, chất chống oxy hóa, polyme liên kết ngang, chất phụ gia gia cường sợi vô cơ hoặc hữu cơ, chất chống va đập và các hỗn hợp của chúng.

9. Sản phẩm đúc xốp có thể tạo ra được từ hỗn hợp gồm:

a. ít nhất một polyete amit khối (PEBA) đã được làm ổn định bằng carboxyl,

b. ít nhất một poly(met)acrylat được chọn từ poly(met)acrylimit,

polyalkyl(met)acrylat và các hỗn hợp của chúng,

trong đó tỷ lệ khối lượng giữa PEBA so với poly(met)acrylat nằm trong khoảng từ 95:5 đến 60:40,

và trong đó polyalkyl(met)acrylat này có 80% khối lượng tới 99% khối lượng của nó là các đơn vị metyl metacrylat (MMA) và 1% khối lượng tới 20% khối lượng là các đơn vị C1-C10-alkyl acrylat, tính theo tổng khối lượng của polyalkyl(met)acrylat.

10. Quy trình sản xuất sản phẩm đúc xốp, bao gồm các bước:

- a. làm nóng chảy hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8,
- b. ép đùn hỗn hợp nóng chảy này để thu được các viên,
- c. đúc áp lực các viên này để thu được sản phẩm đúc hoặc tấm ép đùn và
- d. đưa sản phẩm đúc hoặc tấm ép đùn này vào trong lò hấp và xử lý bằng chất tạo xốp vật lý để tạo ra sản phẩm đúc xốp.

11. Quy trình sản xuất sản phẩm đúc xốp, bao gồm các bước:

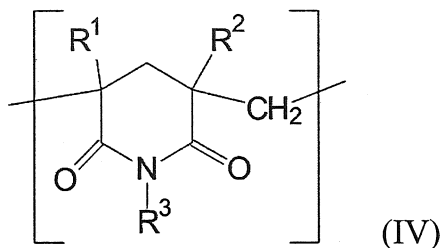
- a. làm nóng chảy hỗn hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8 và
- b. xử lý hỗn hợp nóng chảy này bằng chất tạo xốp vật lý và ép đùn hỗn hợp nóng chảy này nhờ khuôn hoặc đĩa lỗ để tạo ra sản phẩm đúc xốp.

12. Sản phẩm đúc xốp theo điểm 9, trong đó sản phẩm này được sử dụng để làm đế giày dép, vật liệu chốt, vật liệu cách điện hoặc cách nhiệt, bộ phận giảm chấn, bộ phận giảm trọng lượng hoặc trong kết cấu dạng lớp

13. Sản phẩm đúc xốp theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, phần polyete trong PEBA chiếm 10% tới 50% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của PEBA.

14. Sản phẩm đúc xốp theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, poly(met)acrylimit bao gồm các nhóm sau:

- a. N-alkylacrylimit có công thức (IV):



trong đó R^1 và R^2 là giống nhau hoặc khác nhau và là hydro hoặc nhóm metyl và R^3 là hydro, gốc alkyl có 1 tới 20 nguyên tử cacbon hoặc gốc aryl có 2 tới 20 nguyên tử cacbon

b. axit (met)acrylic,

c. (met)acrylic anhydrit, và

d. (met)acrylat,

trong đó mỗi nhóm trong số các nhóm a. tới d. có mặt với hàm lượng ít nhất là 1% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của poly(met)acrylimit.

15. Sản phẩm đúc xộp theo điểm 14, khác biệt ở chỗ, poly(met)acrylimit chứa 10-95% khối lượng, hoặc 20-70% khối lượng, hoặc 25-40% khối lượng, của các đơn vị có công thức (IV).

16. Sản phẩm đúc xộp theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, trọng lượng phân tử Mw của poly(met)acrylimit nằm trong khoảng từ 50000 đến 150000g/mol, xác định được theo tiêu chuẩn PMMA kháng GPC.

17. Sản phẩm đúc xộp theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, polyalkyl(met)acrylat chứa styren làm comonome.

18. Sản phẩm đúc xộp theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, polyalkyl(met)acrylat là một polyme đã được cải biến về khả năng chịu va đập.

19. Sản phẩm đúc xộp theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, hỗn hợp chứa ít nhất một thành phần trong số các thành phần được chọn từ chất nhuộm màu, đặc biệt là chất tạo màu và thuốc nhuộm, tốt hơn nữa là thuốc nhuộm hữu cơ, chất ổn định quang, chất ổn định UV, chất hấp thụ UV, chất hấp thụ IR, chất có hoạt tính

kháng vi sinh, chất làm chậm ngọn lửa, chất ổn định nhiệt, chất chống oxy hóa, polyme liên kết ngang, chất phụ gia gia cường sợi vô cơ hoặc hữu cơ, chất chống va đập và các hỗn hợp của chúng.

1/3

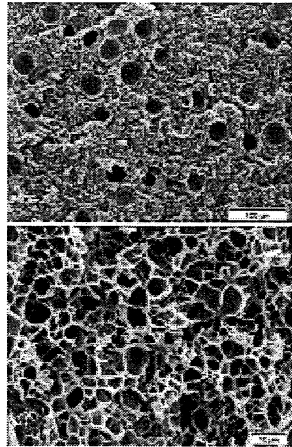


Fig. 1

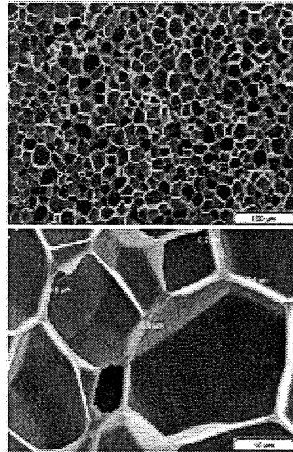


Fig. 3

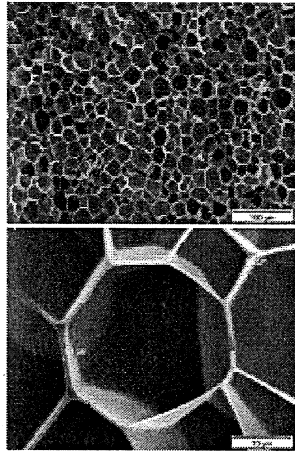
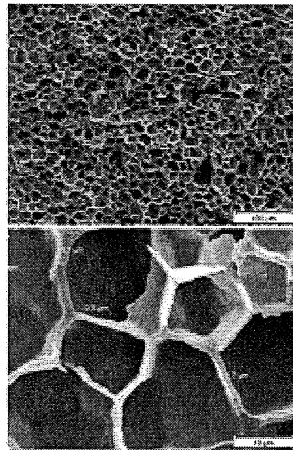


Fig. 2



10 Fig. 4

2/3

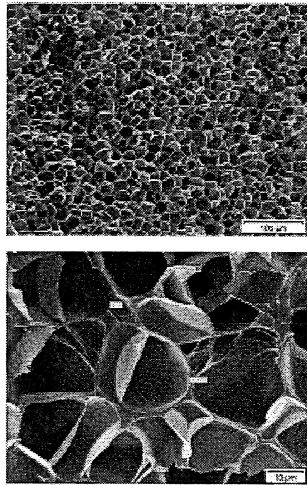


Fig. 5

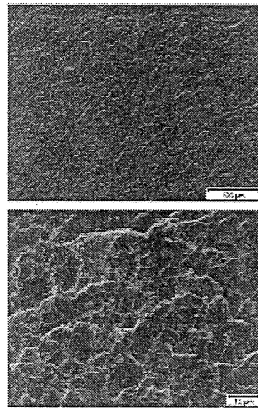


Fig. 6

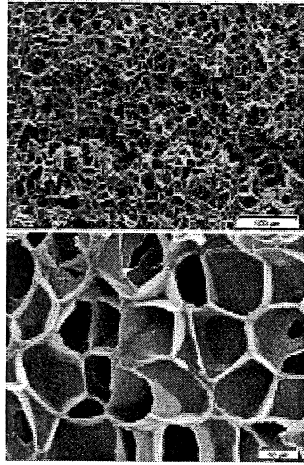


Fig. 7

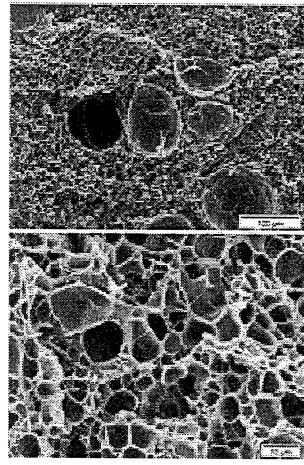


Fig. 9

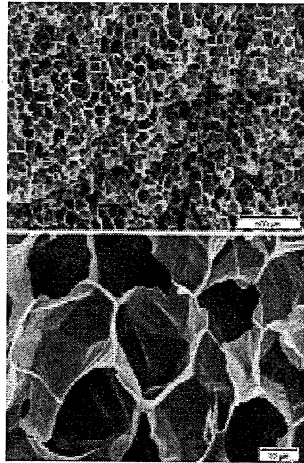


Fig. 8